

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 60-94407

Claims:

1. A method of manufacturing functionalized poly- α -olefin-rubber, comprising steps of:

a) reacting poly- α -olefin-rubber with maleic anhydride in the presence of a hydrocarbon solvent at a temperature of less than 250 to 330°C to obtain an addition product,

b) wherein the rubber has a Mooney viscosity of 30 to 130 (ML₁₊₄, 100°C, DIN 53523);

c) copolymerizing ethene in an amount of 50 to 85 percent by weight, propene and/or butene in an amount of 15 to 50 percent by weight, wherein (1) each of these weight percentages has as a standard mono-en, and optionally one or more types of multi-dien of a plurality of isolated double bonds only one of which is copolymerizable to obtain the functionalized poly- α -olefin-rubber,

wherein the amount of multi-en used is determined such that the rubber contains less than fifteen olefinic double bonds per 1000 C-atoms; and

wherein

d) one or more types of maleic acid and/or di - (C_1 to C_{10} - alkyl) fumarate ester is used as additional components during reaction of the rubber such that the weight ratio of the maleic anhydride to diester is 1 : 5 to 1 : 0.5,

e) the reaction is carried out in the presence of a radical-forming agent at a decomposing temperature greater than 200°C when rubber containing less than 2 olefinic double bonds per 1000 C-atoms is used, and

f) these method parameters are adjusted such that the addition product includes the added maleic anhydride and the diester in an amount that is 0.5 to 7.5% by weight.

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-94407

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月27日

C 08 F 8/46
C 08 G 81/00
C 08 L 67/00
77/00

7167-4J
7342-4J
6911-4J
8416-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 官能化ポリ- α -オレフィン-ゴムの製造方法並びに該ゴムを耐衝撃性の熱可塑性組成物の製造に用いる方法

⑯ 特 願 昭59-202117

⑰ 出 願 昭59(1984)9月28日

優先権主張 ⑱ 1983年10月1日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P 3335706.4

㉑ 発 明 者 ミヒヤエル・ドレッツシ ドイツ連邦共和国、ドルステン11、ヘートケル ブルツ
エル フ、34

㉒ 出 願 人 ヘミツシエ・ウエル ドイツ連邦共和国、マルル、クライス・レックリングハウ
ケ・ヒュールス・アクゼン(番地無し)
チエンゲゼルシャフト

㉓ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

官能化ポリ- α -オレフィン-ゴムの製造方法並びに該ゴムを耐衝撃性の熱可塑性組成物の製造に用いる方法

2. 特許請求の範囲

- (1) (a) ポリ- α -オレフィン-ゴムの炭化水素溶剤の存在下に $>250\sim 330^{\circ}\text{C}$ の温度のもとで無水マレイン酸と反応させて付加物とし、
- (b) その際用いるゴムは $30\sim 130$ のムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C , DIN 53523)を有しそして
- (c) $50\sim 85$ 重量%のエテンおよび $15\sim 50$ 重量%のプロペンおよび/またはブテン-(1)——それぞれの重量%はモノ-エンを基準とする——および場合によつては、孤立した複数の二重結合を有し且つその内の1つだけが共重合性である1種以上のマルチ-ジエンを共重合することによつて得

られ、

その際マルチ-エンの量を、ゴムが1000個のC-原子当り <15 個のオレフィン性二重結合を含有する様に決めることによつて

官能化ポリ- α -オレフィン-ゴムの製造するに当つて、

- (d) ゴムの反応の際に別の成分として1種以上のマレイン酸-および/またはフマル酸-ジ-($\text{C}_1\sim \text{C}_{10}$ -アルキル)-エステルを、無水マレイン酸とジエステルとが $1:5\sim 1:0.5$ の重量比である様に用い、
- (e) 1000 個のC-原子当り <2 のオレフィン性二重結合を含有するゴムを用いる場合には反応をラジカル形成剤の存在下に $>200^{\circ}\text{C}$ の分解温度にて実施し、そして
- (f) これらの方法パラメーターを、付加物が $0.5\sim 7.5$ 重量%の付加した無水マレイン酸およびジエステルを含有する様に調整する

ことを特徴とする、上記官能化ポリ- α -オレフィン-ゴムの製造方法。

- (2)(a) ゴムの反応の際の温度が270～315℃であり、
- (b) 用いるゴムが35～110のムーニー粘度を有しており、
- (c) そして60～80重量%のエテンおよび20～40重量%のプロペンおよび／またはブテン-(1)——それぞれの重量%はモノ-エンを基準とする——および、5-エチリデンノルボルネン-(2)、5-メチレン-6-メチルノルボルネン-(2)、ジシクロペンタジエンおよびヘキサジエン-(1,4)より成る群の内の1種以上のマルチ-エンを共重合することにより得られそしてマルチ-エンの量を、1000個のC-原子当り2～8個のオレフィン性二重結合を含有する様に決め、
- (d) ゴムの反応の際の別の成分として1種以上のマレイン酸-および／またはフマル酸

50重量%のプロペンおよび／またはブテン-(1)——それぞれの重量%はモノ-エンを基準とする——および場合によつては、孤立した複数の二重結合を有し且つその内の1つだけが共重合性である1種以上のマルチ-ジエンを共重合することによつて得られ、

その際マルチ-エンの量を、ゴムが1000個のC-原子当り<15個のオレフィン性二重結合を含有する様に決めることによつて

得られる付加物とを

- (b) 場合によつては填料および助剤の存在下で——但し有機ジイソシアネートは存在させない——公知の様に反応させる
- ことによつて熱可塑性の耐衝撃性組成物を製造するに当つて、
- (c) 耐衝撃性化成分として、上記の耐衝撃性化成分を製造する際に、
- ゴムの反応の際に別の成分として1種以

-ジ-($C_2 \sim C_5$ -アルキル)-エステルを、無水マレイン酸とジエステルとが1:3～1:1の重量比である様に用いそして

- (e) これらの方法パラメーターが1～5重量%の付加した無水マレイン酸およびジエステルを含有する様に調整する

特許請求の範囲第1項記載の方法。

- (3)(a) 熱可塑性樹脂と付加物との合計を基準として60～95重量%の1種以上の熱可塑性の飽和-ポリエステルおよび／または-ポリアミドと5～40重量%の耐衝撃性化成分としての、
- ポリ- α -オレフィン-ゴムの炭化水素溶解剤の存在下に>250～330℃の温度のもとで無水マレイン酸と反応させて付加物とし、
- その際用いるゴムは30～130のムーニー粘度(ML_{1+4} , 100℃, DIN 53523)を有しそして
- 50～85重量%のエテンおよび15～

上のマレイン酸-および／またはフマル酸-ジ-($C_1 \sim C_{10}$ -アルキル)-エステルを、無水マレイン酸とジエステルとが1:5～1:0.5の重量比である様に用い、

- 1000個のC-原子当り<2のオレフィン性二重結合を含有するゴムを用いる場合には反応をラジカル形成剤の存在下に>200℃の分解温度にて実施し、そして

これらの方法パラメーターを、付加物が0.5～7.5重量%の付加した無水マレイン酸およびジエステルを含有する様に調整する

ことによつて得られる官能性化したポリ- α -オレフィン-ゴムの1種以上を用いることを特徴とする、上記熱可塑性の耐衝撃性組成物の製造方法。

- (4)(a) 75～90重量%の1種以上の線状ポリ(アルキレンテレフタレート)類および／

- またはポリアミドを10～25重量%の、
- ゴムの反応の際の温度が270～315℃であり、
 - 用いるゴムが35～110のムーニー粘度を有しており、
 - そして60～80重量%のエテンおよび20～40重量%のプロペンおよび/またはブテン-(1)——それぞれの重量%はモノ-エンを基準とする——および、5-エチリデンノルボルネン-(2)、5-メチレン-6-メチルノルボルネン-(2)、ジシクロペンタジエンおよびヘキサジエン-(1,4)より成る群の内の1種以上のマルチ-エンを共重合することにより得られそしてマルチ-エンの量を、1000個のC-原子当り2～8個のオレフィン性二重結合を含有する様に決め、
 - ゴムの反応の際の別の成分として1種以上のマレイン酸-および/またはフマル酸-ジ-(C₂～C₅-アルキル)-エステル

ルを、無水マレイン酸とジエステルとが1:3～1:1の重量比である様に用いそして

- これらの方法パラメーターが1～5重量%の付加した無水マレイン酸およびジエステルを含有する様に調整する

特許請求の範囲第3項に記載の付加物と反応させ、

- (b) その際用いるポリ(アルキレンテレフタレート)の粘度(J-値)(100cm³のフェノール/0-ジクロロベンゼン(1:1)中に0.5gを溶解して25℃のもとでDIN 16779の第2部に従つて測定)が80～240(cm³/g)でありそして用いるポリアミドの相対粘度(100cm³のm-クレゾールに0.5gを溶解して25℃のもとでDIN 53727に従つて測定)が1.2～2.4である

特許請求の範囲第3項記載の方法。

本発明の詳細な説明

熱可塑性の飽和ポリエステルまたは-ポリアミドを一方としそして耐衝撃性化成分としてのポリ-α-オレフィン系ゴム-無水マレイン酸付加物をもう一方として成る熱可塑性の耐衝撃性組成物を製造することは公知である(ドイツ特許出願公開第2622876号、ヨーロッパ特許第13941号、ドイツ特許出願公告第2622973号およびヨーロッパ特許第2757明細書)。

耐衝撃性化成分は出来るだけ透明でありそして<3重量%、殊に<2重量%のゲル含有量(ドイツ特許出願公開第2401149号明細書、特許請求の範囲第14項に記載の方法に従つて測定)を有するべきである。このものは熱可塑性の耐衝撃性組成物中で特に高い効果を示すべきである長方形の切り込みのある規定の小棒状物による(DIN 53453に従う切り込み衝撃強度α_k)。このものはかかる性質を持つて再現可能に且つ経済的に得られるべきである。

ドイツ特許出願公開第2401149号明

細書にはポリ-α-オレフィンゴム-無水マレイン酸付加物を製造する方法が開示されている。この付加物は多かれ少なかれ著しく変色しそして一般に3～5重量%のゲル含有量を有している。

本発明の課題は、耐衝撃性化成分の改善された製造方法を提供することにある(I)。

更に本発明の課題は熱可塑性の耐衝撃性組成物の改善された製造方法を提供することにある(II)。

これらの課題は驚ろくべきことに特許請求の範囲に記した如く解決された。

- (I) 特許請求の範囲第1項および第2項の方法に従つて得られる方法結果物は新規のものである。

用いるポリ-α-オレフィンゴムは非晶質タイプ、配列(Sequenz)タイプまたは混合タイプとして存在していてもよい。

1000個のC-原子当り≥2個のオレフィン性二重結合を含有するゴムを用いる場合

には、反応をラジカル形成剤の存在下に $>200^{\circ}\text{C}$ の分解温度のもとで実施することができる。

ゴムは一般的に粉末、破砕物または顆粒として用いられ、例えばポリエチレンまたはタルクの如き外的潤滑剤粉末(Trennpulver)を ≤ 5 重量%含有していてもよい。

特に有利なジエステルはフマル酸ジ- α -ブチルエステルである。

1つの有利な変法の場合には、最初に室温のもとでゴム、無水マレイン酸およびジエステルより成る混合物を製造し、次にこの混合物を所望の反応が行なわれる反応器中に加える。

別の有利な変法の場合には、最初に室温のもとで無水マレイン酸とジエステルとの混合物を造り、次でこの混合物を反応器中でゴムと一緒にする。

反応器は一般に連続的にまたは不連続的に稼動するニーダーである。

一般に連続的方法の場合の反応時間は1～

よい。

ポリ(ブチレンテレフタレート)においては $\leq 20 \text{ mol } \%$ のブタンジオール-(1,4)を他の通例のジオール、例えばエチレングリコール、プロパンジオール-(1,3)、ヘキサジオール-(1,6)、ネオペンチルグリコール、1,4-ジメチロールシクロヘキサンおよびドデカンジオール-(1,12)に替えてもよい。

特に有利なポリ(アルキレンテレフタレート)類はポリ(エチレンテレフタレート)およびポリ(ブチレンテレフタレート)である。

適するポリアミドは部分的に結晶性のモノ-ポリアミド、例えばPA6, 11, 12, 66, 68, 69, 610および612およびこれらを他の通例のジカルボン酸、ジアミンまたはアミノカルボン酸で変性したもの並びに芳香族ジカルボン酸および脂環族ジアミンを含有していてもよい非晶質ポリアミドがある。

熱可塑性の飽和ポリエステルおよび-ポリアミドと耐衝撃性化成分との反応を熔融状態

5分でありそして不連続的方法の場合には5～20分である。

特許請求の範囲第1項および第2項の方法は、経済的な条件下に無水マレイン酸を取り扱う際に、生理学的に考慮すべき煩わしい埃りが従来技術の方法の場合よりも僅かしか生じないという長所に特徴がある。

(ii) ポリ(アルキレンテレフタレート)類において $\leq 20 \text{ mol } \%$ のテレフタル酸を他の通例のジカルボン酸、例えばイソフタル酸、フタル酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸およびデカンジカルボン酸等に替えてもよい。

ポリ(エチレンテレフタレート)においては $\leq 20 \text{ mol } \%$ のエチレングリコールを他の通例のジオール、例えばブタンジオール-(1,4)、プロパンジオール-(1,3)、ヘキサジオール-(1,6)、ネオペンチルグリコール、1,4-ジメチロールシクロヘキサンおよびドデカンジオール-(1,12)等に替えても

で且つ公知の様に、例えば好ましくは捏和ブロックを形成する二本スクリュースニーダーまたは脱気式押出機中で行なう。

適する填料には例えば鉱物、微小なガラス球、カーボンブラックおよび顔料がある。

適する助剤には例えば安定剤および加工助剤がある。

ポリエステル、特にポリ(アルキレンテレフタレート)を含有する組成物の場合には、冷間での耐衝撃性を更に改善する為に、反応後に得られる組成物を熱的後処理に委ねることが有利である。これは、僅かな割合でしか耐衝撃性化成分を用いない場合に特に有利である。この目的の為に顆粒として存在する組成物を酸索の不存在下(酸索流下または真空下)に数時間に亘つて、殊に流動床において、組成物が熔融開始する温度より $\geq 5^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱する。熱的後処理は好ましくは、ドイツ特許第3,033,468号および同第3,333,469号に記載の方法に従つて実施

してもよい。この熱的後処理は脱気式押出機
中で実施してもよい。

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史

第1頁の続き

- | | | |
|--------|------------------|-------------------------------------|
| ⑫発 明 者 | ウイルフリート・バル
ツ | ドイツ連邦共和国、マルル、シュタールガルデル・ストラ
ーセ、12 |
| ⑫発 明 者 | クラウス・ブルチン | ドイツ連邦共和国、マルル、ウエレルフェルト ウエー
ク、164 |
| ⑫発 明 者 | クリスティアン・ゲル
ト | ドイツ連邦共和国、ハルテルン、イン・デル・テイーブラ
イ80 |
| ⑫発 明 者 | ハンス・ヤーダムス | ドイツ連邦共和国、マルル、ヘルフェステル・ストラ
ーセ、8 |
| ⑫発 明 者 | ゲルノート・ホルルベ
ック | ドイツ連邦共和国、ハルテルン、イン・デル・テイーブラ
イ、80 |